

(1)

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3428252 A1

⑤1 Int. Cl. 3:
C 04 B 35/48
C 04 B 35/64
B 22 D 41/08

②1 Aktenzeichen: P 34 28 252.1
②2 Anmeldetag: 31. 7. 84
④3 Offenlegungstag: 21. 2. 85

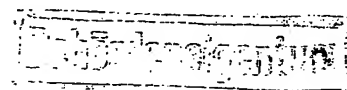
DE 3428252 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
11.08.83 JP P147076-83

⑦1 Anmelder:
Toshiba Ceramics Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

⑦4 Vertreter:
Kador, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Klunker, H.,
Dipl.-Ing. Dr.rer.nat.; Schmitt-Nilson, G., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing.; Hirsch, P., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000
München

⑦2 Erfinder:
Sugie, Masuo, Tokoname, Aichi, JP; Kurihara, Koji,
Nishiokitama, Yamagata, JP; Aiba, Yoshiro, Anjo,
Aichi, JP; Maeda, Toshiaki, Nishiokitama, Yamagata,
JP



Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Zirkoniumdioxid-Körpers und das dabei erhaltene Produkt

Ein feuerfester Zirkoniumdioxid-Formkörper mit einer hohen mechanischen Festigkeit, der aus mindestens teilweise stabilisiertem Zirkoniumdioxid besteht und eine vorgegebene Gestalt hat, kann hergestellt werden nach einem Verfahren, das die folgenden Stufen umfaßt:
Formen der vorgegebenen Gestalt aus einem gemischten Pulver aus feinen Zirkoniumdioxid-Teilchen, die einem monoklinen System angehören, und feinen Stabilisator-Teilchen, die aus mindestens einer Substanz bestehen, die ausgewählt wird aus einer Gruppe, die im wesentlichen besteht aus MgO, CaO und Y₂O₃, und
Brennen des gemischten Pulvers mit der auf diese Weise geformten vorgegebenen Gestalt unter solchen Bedingungen, daß die Zirkoniumdioxid-Teilchen sintern und gleichzeitig das Zirkoniumdioxid-stabilisiert wird.

*Process for manufacturing
a ZrO₂ refractory body
during which the body
is ter impregnated.*

K 21 756K/3

TOSHIBA CERAMICS CO., LTD.
26-2 Nishi-Shinjuku 1-chome,
Shinjuku-ku, Tokyo, Japan

- 10 Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Zirkonium-
 dioxid-Körpers und das dabei erhaltene Produkt

15 P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Formkörpers,
 der aus mindestens teilweise stabilisiertem Zirkoniumdioxid
20 besteht und eine vorgegebene Gestalt hat, g e k e n n -
 z e i c h n e t durch die folgenden Stufen:
 Formen der vorgegebenen Gestalt aus einem gemischten Pulver
 aus feinen Zirkoniumdioxid-Teilchen, die einem monoklinen
 System angehören, und feinen Stabilisator-Teilchen, die be-
25 stehen aus mindestens einer Substanz, die ausgewählt wird
 aus einer Gruppe, die im wesentlichen besteht aus MgO, CaO
 und Y_2O_3 ; und
 Brennen des gemischten Pulvers mit der auf diese Weise ge-
 formten vorgegebenen Gestalt unter solchen Bedingungen, daß
30 eine Sinterung der Zirkoniumdioxid-Teilchen und gleichzei-
 tig eine Stabilisierung des Zirkoniumdioxids bewirkt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 das Brennen bei einer Temperatur von 1600 bis 1850°C durch-
- 35

1 geführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
daß die Brenntemperatur 1700 bis 1850°C beträgt.

5

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
daß die Zirkoniumdioxid-Teilchen ausreichend klein sind,
so daß sie ein Tyler-Standardsieb mit 325 Maschen (Sieböff-
nung 44 µm) passieren.

10

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
daß die durchschnittliche Größe der Zirkoniumdioxid-Teil-
chen 0,5 bis 5 µm beträgt.

15 6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
daß die Stabilisatorteilchen genügend klein sind, so daß
sie ein Tyler-Standardsieb mit 325 Maschen (Sieböffnung
44 µm) passieren.

20 7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
daß das Mischen der feinen Zirkoniumdioxid-Teilchen mit
den feinen Teilchen des Stabilisators in einer Menge von
nicht weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht
von Zirkoniumdioxid- und Stabilisatorteilchen, erfolgt zur
25 Herstellung des gemischten Pulvers.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,
daß das Mischen der feinen Zirkoniumdioxid-Teilchen mit
den feinen Stabilisator-Teilchen in einer Menge von nicht
30 mehr als 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zirko-
niumdioxid- und Stabilisatorteilchen, erfolgt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet,
daß das Mischen außerdem umfaßt die Zugabe eines Bindemit-
35 tels zu den feinen Zirkoniumdioxid- und Stabilisatorteil-
chen und das Granulieren der durch das Bindemittel gebun-
denen Mischung aus den feinen Zirkoniumdioxid- und Stabili-
sator-Teilchen.

- 1 10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,
daß das Mischen außerdem umfaßt das Mahlen der Zirkoniumdioxid- und Stabilisator-
5 Teilchen.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Zirkoniumdioxid-Teilchen Baddeleyit-Teilchen enthalten oder darstellen.
- 10 12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das Zirkoniumdioxid durch Zersetzen und Raffinieren von Zirkon erhalten wird.
- 15 13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß der Stabilisator im wesentlichen aus MgO besteht.
14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß der Stabilisator im wesentlichen aus CaO besteht.
- 20 15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß der Stabilisator im wesentlichen aus Y_2O_3 besteht.
16. Feuerfester Formkörper aus mindestens teilweise stabilisiertem Zirkoniumdioxid mit einer vorgegebenen Gestalt, dadurch gekennzeichnet, daß er nach einem Verfahren hergestellt ist, das die folgenden Stufen umfaßt:
Formen der vorgegebenen Gestalt aus einem gemischten Pulver aus feinen Zirkoniumdioxid-Teilchen, die einem
30 monoklinen System angehören, und feinen Stabilisator-Teilchen, die aus mindestens einer Substanz bestehen, die ausgewählt wird aus einer Gruppe, die im wesentlichen besteht aus MgO , CaO und Y_2O_3 ; und
35 Brennen des gemischten Pulvers mit der auf diese Weise geformten vorgegebenen Gestalt unter solchen Bedingungen, daß eine Sinterung der Zirkoniumdioxid-Teilchen und eine gleichzeitige Stabilisierung des Zirkoniumdioxids bewirkt werden.

1

B e s c h r e i b u n g

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Zirkoniumdioxid-Körpers und das dabei erhaltene Produkt.

Zirkoniumdioxid ist bekannt als ein spezifisches oder ein-
10 zigartiges feuerfestes (schwerschmelzbares) Material, dessen Wärmeausdehnung und -kontraktion irreversibel sind und es ist auch bekannt, daß die Zugabe eines Stabilisators, wie MgO, CaO oder Y_2O_3 , zu Zirkoniumdioxid dazu dient, das Zirkoniumdioxid zu stabilisieren.

15

Die im Handel erhältlichen feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper mit einer vorgegebenen Gestalt werden im allgemeinen hergestellt, indem man den Stabilisator Zirkoniumdioxid in einem vorher festgelegten Verhältnis zusetzt,
20 diese Mischung elektrisch aufschmilzt und dann erstarren läßt zur Herstellung von sogenanntem elektrogeschmolzenem Zirkoniumdioxid, dieses elektrogeschmolzene Zirkoniumdioxid zu feinen Teilchen pulverisiert, aus den feinen Teilchen des elektrogeschmolzenen Zirkoniumdioxids die
25 vorgegebene Gestalt formt und das auf diese Weise elektrogeschmolzene und geformte teilchenförmige Zirkoniumdioxid brennt.

Der unter Anwendung dieses konventionellen Verfahrens hergestellte feuerfeste Zirkoniumdioxid-Formkörper ist jedoch
30 verhältnismäßig hochporös mit einer scheinbaren Porosität in der Größenordnung von 17 bis 20 % und er weist auch unbefriedigende mechanische und physikalische Eigenschaften, beispielsweise eine unbefriedigende Biegefestigkeit, auf.
35 Darüber hinaus ist ein solcher feuerfester Zirkoniumdioxid-Formkörper nicht hochbeständig gegen Abplatzen (Ablösung). Deshalb werden die konventionellen feuerfesten Zirkoniumdioxid-Materialien kaum für bestimmte Verwendungszwecke,

- 1 wie z.B. als stationäre Platte und als Schieber-Platte
eines Schieber-Systems für eine Gießpfanne oder einen
anderen ähnlichen Behälter, wie z.B. einen Tundish, wo
eine hohe Beständigkeit gegen Abplatzen (Ablösung) erfor-
5 derlich ist, eingesetzt.

Außerdem hat der konventionelle feuerfeste Zirkoniumdioxid-
Formkörper den Nachteil, daß die Teilchen um seine Ober-
fläche herum zum Abplatzen (Ablösen) neigen oder beim
10 Polieren der Oberfläche von der Oberfläche entfernt werden
aufgrund seiner geringen Festigkeit, was zu einer Beein-
trächtigung (Verschlechterung) der Oberflächenglätte führt.

- Ein anderes konventionelles Verfahren zur Herstellung
15 eines feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpers mit einer
vorgegebenen Gestalt umfaßt die Bildung der vorgegebenen
Gestalt aus einem Pulver aus sogenanntem "gebranntem Zir-
koniumdioxid" und das Brennen oder Sintern des Pulvers bei
einer Temperatur von etwa 1650°C. Das im Handel erhältli-
20 che Pulver aus dem gebrannten Zirkoniumdioxid besteht aus
stabilisierten Zirkoniumdioxid-Teilchen, die hergestellt
wurden durch Mischen von Zirkoniumdioxid-Teilchen mit ei-
ner Teilchengröße von etwa 0,5 bis 5 µm mit Stabilisator-
Teilchen einer Größe von 0,5 bis 10 µm, Brennen dieser
25 Mischung bei einer Temperatur von etwa 1650°C unter Bil-
dung eines stabilisierten Zirkoniumdioxids, und Pulverisi-
eren des stabilisierten Zirkoniumdioxids zur Herstellung
von feinen Teilchen aus dem gebrannten Zirkoniumdioxid.
- 30 Der bei diesem konventionellen Verfahren erhaltene feuer-
feste Zirkoniumdioxid-Körper ist jedoch ebenfalls relativ
porös, hat ein niedriges spezifisches Schüttgewicht und
ein niedriges scheinbares spezifisches Gewicht und ist in
bezug auf seine Festigkeit, wie z.B. die Druckfestigkeit
35 und Biegefestigkeit, unzureichend oder unbefriedigend für
die Verwendung beispielsweise als stationäre oder
Schieber-Platte des Schieber-Systems zum Steuern bzw.
Kontrollieren der Fließrate von geschmolzenem Stahl.

1 Es wurde nun versucht, feuerfeste Zirkoniumdioxid-Materialien, die im wesentlichen eine hohe Korrosionsbeständigkeit haben, für die Herstellung eines feuerfesten Formkörpers, wie z.B. eine stationäre oder Schieber-Platte des Schieber-Systems, die eine hohe Korrosionsbeständigkeit und eine hohe mechanische Festigkeit aufweisen soll, zu verwenden durch Eliminieren oder Vermindern der Mängel der konventionellen feuerfesten Zirkoniumdioxid-Materialien, wie z.B. ihrer unbefriedigenden mechanischen Festigkeit.
10 Darauf beruht die vorliegende Erfindung.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpers zu schaffen, der nicht nur eine hohe Korrosionsbeständigkeit, sondern auch eine hohe mechanische Festigkeit, insbesondere eine hohe Biegefestigkeit, aufweist, sowie auch einen feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper mit einer hohen mechanischen Festigkeit und dgl. bereitzustellen, der nach diesem Verfahren erhalten werden kann.

20

Das obengenannte Ziel kann erfindungsgemäß erreicht werden durch ein Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Formkörpers aus mindestens teilweise stabilisiertem Zirkoniumdioxid, der eine vorgegebene Gestalt hat, das die folgenden Stufen umfaßt:

Formung der vorgegebenen Gestalt aus einem gemischten Pulver von feinen Zirkoniumdioxid-Teilchen, die einem monoklinen System angehören, und feinen Stabilisator-Teilchen, die mindestens aus einer Substanz bestehen, die ausgewählt wird aus einer Gruppe, die im wesentlichen besteht aus
30 MgO, CaO und Y_2O_3 , und

Brennen des gemischten Pulvers mit der auf diese Weise geformten vorgegebenen Gestalt unter solchen Bedingungen, daß eine Sinterung der Zirkoniumdioxid-Teilchen und eine
35 gleichzeitige Stabilisierung des Zirkoniumdioxids bewirkt werden.

- 1 Durch Verwendung des gemischten Pulvers aus den feinen
Zirkoniumdioxid-Teilchen des monoklinen Systems und den
feinen Stabilisator-Teilchen ist es nach dem erfindungsge-
mäßigen Verfahren möglich, einen feuerfesten Formkörper aus
5 Zirkoniumdioxid mit einem verhältnismäßig hohen Grad der
Stabilisierung nach dem Brennen des gemischten Pulvers her-
zustellen. Weil die Sinterung der Zirkoniumdioxid-Teilchen
und die Stabilisierung des Zirkoniumdioxids beim Brennen
gleichzeitig bewirkt werden, indem man das vorgeformte
10 gemischte Pulver aus den Zirkoniumdioxid-Teilchen des mono-
klinen Systems und den Stabilisator-Teilchen nach dem er-
findungsgemäßen Verfahren brennt, wird insbesondere die
Sinterung der Zirkoniumdioxid-Teilchen gefördert und es ist
möglich, einen feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper mit
15 der vorgegebenen Gestalt zu erhalten, der dichter und mecha-
nisch fester ist als ein solcher, wie er nach den konventio-
nellen Verfahren erhalten wird, bei denen die Stabilisierung
und die Sinterung getrennt durchgeführt werden, d.h. bei
denen die Sinterung nach der Stabilisierung des Zirkonium-
20 dioxids durchgeführt wird.

Der feuerfeste Zirkoniumdioxid-Formkörper, wie er gemäß
bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfah-
rens erhalten wird, weist eine höhere Druckfestigkeit und
25 Biegefestigkeit sowie auch eine verbesserte Beständigkeit
gegen Abplatzen (Ablösung) und Reißen auf als feuerfeste
Zirkoniumdioxid-Formkörper, wie sie nach konventionellen
Verfahren erhalten werden.

- 30 Um diese Effekte zu maximieren, haben sowohl die Zirkonium-
dioxid-Teilchen als auch die Stabilisator-Teilchen vorzugs-
weise eine geringe Größe, weil die Geschwindigkeit der
Stabilisierungsreaktion und der Grad der Sinterung niedrig
werden, wenn die Teilchen zu groß sind. Es ist daher be-
35 vorzuzug, daß sowohl die Zirkoniumdioxid-Teilchen als auch
die Stabilisator-Teilchen eine derart geringe Größe auf-
weisen, daß sie ein Tyler-Standardsieb mit 325 Maschen
(Sieböffnung 44 μm) passieren. Vorzugsweise liegt die durch-

1 schnittliche Größe der Zirkoniumdioxid-Teilchen in der
Größenordnung von 0,5 bis 5 μm . Wenn die durchschnittli-
che Größe der Zirkoniumdioxid-Teilchen weniger als 0,5 μm
beträgt, beträgt die Kontraktion oder Schrumpfung der feuer-
5 festen Materialien beim Brennen mehr als 10 %. Es wird da-
her schwierig, die vorgegebene Gestalt des feuerfesten
Formkörpers zu erzielen. Darüber hinaus besteht die Gefahr,
daß der gebildete feuerfeste Körper weniger beständig
wird gegen Abplatzen und Ablösung wegen der übermäßig
10 niedrigen scheinbaren Porosität von weniger als 10 % in
dem gebildeten feuerfesten Formkörper.

Das Zirkoniumdioxid des monoklinen Systems kann beispiels-
weise natürlicher oder in der Natur vorkommender Baddeleyit
15 oder ein Zirkoniumdioxid eines solchen Typs sein, wie er
durch Zersetzung und Raffinierung von Zirkon erhalten wird.

Der Mengenanteil der Stabilisator-Teilchen in dem gemisch-
ten Pulver aus Zirkoniumdioxid und Stabilisator sollte vor-
20 zugsweise innerhalb eines begrenzten Bereiches liegen. Wenn
der Mengenanteil des Stabilisators zu niedrig ist, besteht
die Gefahr, daß das Zirkoniumdioxid in dem feuerfesten
Zirkoniumdioxid-Formkörper, wie er nach dem Brennen erhal-
ten wird, nicht in dem gewünschten Grade stabilisiert ist,
25 was dazu führt, daß die Gefahr besteht, daß der gebildete
feuerfeste Zirkoniumdioxid-Formkörper reißt durch eine ab-
norme Ausdehnung desselben beim Kristallphasenübergang des
Zirkoniumdioxids und daß die Biegefestigkeit des feuerfe-
sten Zirkoniumdioxid-Formkörpers abnehmen kann.

30

Wenn andererseits der Mengenanteil des Stabilisators zu
hoch ist, besteht die Gefahr, daß der gebildete feuerfeste
Zirkoniumdioxid-Formkörper weniger beständig ist gegen
Korrosion durch den geschmolzenen Stahl und/oder die
35 Schlacke.

Aus den vorstehend angegebenen Gründen wird der Mengenan-
teil der Stabilisator-Teilchen in den gemischten Teilchen

- 1 aus Zirkoniumdioxid und Stabilisator vorzugsweise so ge-
wählt, daß er innerhalb eines Bereiches von 2 bis 6 Gew.-%,
bezogen auf das Gesamtgewicht der gemischten Teilchen aus
Zirkoniumdioxid und Stabilisator, liegt. Wenn der Mengenan-
5 teil mehr als 6 Gew.-% beträgt, weist der gebildete feuer-
feste Zirkoniumdioxid-Formkörper einen hohen Wärmeausdeh-
nungskoeffizienten auf und seine Beständigkeit gegen Ab-
platzen bzw. Reißen ist geringer.
- 10 Vorzugsweise wird den Teilchen nach oder gleichzeitig
mit dem Mischen der Teilchen aus Zirkoniumdioxid und Sta-
bilisator ein Bindemittel zugesetzt. Bei dem Bindemittel
kann es sich um ein organisches Bindemittel, wie z.B.
CMC (Carboxymethylcellulose oder ein Natriumderivat da-
15 von), PVA (Polyvinylalkohol) und Abfallpulpenliquor, oder
ein anorganisches Bindemittel, wie z.B. Wasser, handeln.
Die Mischung aus den Teilchen aus Zirkoniumdioxid und
Stabilisator, die durch das Bindemittel gebunden ist, wird
dann granuliert.
- 20 Das Brennen des gemischten Pulvers aus Zirkoniumdioxid
und Stabilisator, das mittels des Bindemittels granuliert
worden ist, wird durchgeführt, nachdem das granuliert ge-
mischte Pulver zu der vorher festgelegten oder gewünschten
25 Gestalt für die Verwendung als feuerfester Formkörper mit-
tels einer geeigneten Formgebungsapparatur, falls erfor-
derlich, geformt worden ist. Das Brennen wird vorzugsweise
in einer oxidierenden Atmosphäre, beispielsweise in Luft,
bei einer Temperatur innerhalb des Bereiches von 1600 bis
30 1850°C, vorzugsweise innerhalb des Bereiches von 1700 bis
1850°C, durchgeführt, so daß sowohl die Reaktion zur Stabi-
lisierung des Zirkoniumdioxids als auch die Sinterung der
Zirkoniumdioxid-Teilchen gleichzeitig und parallel zuein-
ander ablaufen. Die Brenntemperatur kann gewählt werden in
35 Abhängigkeit von den Teilchengrößen des verwendeten pulveri-
sierten Zirkoniumdioxids und des verwendeten pulverisier-
ten Stabilisators, wenn jedoch die Brenntemperatur zu
niedrig ist, besteht im allgemeinen die Gefahr, daß sowohl

1 die Stabilisierungsreaktion als auch die Sinterung nicht
in der gewünschten Rate und/oder nicht bis zu dem gewünsch-
ten Grad ablaufen, während dann, wenn die Brenntemperatur zu
hoch ist, die Gefahr besteht, daß die Vorform des granulier-
5 ten gemischten Pulvers übermäßig stark kontrahieren oder
schrumpfen kann beim Brennen des resultierenden feuerfesten
Formkörpers, was nicht nur zu Schwierigkeiten bei der Er-
zielung der vorgegebenen Gestalt oder Größe des feuerfesten
Zirkoniumdioxid-Formkörpers, sondern auch zu einer über-
10 mäßig niedrigen oder geringen Porosität des feuerfesten
Zirkoniumdioxid-Formkörpers mit einer geringeren Beständig-
keit gegen Abplatzen bzw. Ablösen, führt.

Wenn die durchschnittliche Größe der Zirkoniumdioxid-Teil-
15 chen 0,5 bis 5 μm beträgt und die Brenntemperatur 1600
bis 1850°C beträgt, beträgt die Brenndauer vorzugsweise
etwa 5 bis etwa 10 h.

Wie vorstehend beschrieben, kann ein feuerfester Zirkonium-
20 dioxid-Formkörper, der aus mindestens teilweise stabilisier-
tem Zirkoniumdioxid besteht und eine vorgegebene Gestalt
hat, gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung
nach einem Verfahren hergestellt werden, das die folgenden
Stufen umfaßt:

25 Granulieren einer Mischung von Teilchen von Zirkonium-
dioxid, die einem monoklinen System angehören, mit Teilchen
des Stabilisators in einer Menge von 2 bis 6 Gew.-%, bezogen
auf das Gesamtgewicht der Zirkoniumdioxid-Teilchen und der
Stabilisator-Teilchen, unter Verwendung eines Bindemittels,
30 wobei der Stabilisator besteht aus mindestens einer Substanz,
die ausgewählt wird aus einer Gruppe, die im wesentlichen
besteht aus MgO , CaO und Y_2O_3 , wobei die Zirkoniumdioxid-
Teilchen und die Stabilisator-Teilchen genügend klein sind,
so daß sie ein Tyler-Standardsieb mit 325 Maschen (Sieb-
35 öffnung 44 μm) passieren können und die durchschnittliche
Teilchengröße der Zirkoniumdioxid-Teilchen 0,5 bis 5 μm
beträgt;
das Formen der vorgegebenen Gestalt aus der granulierten

1 Mischung; und
das Brennen der granulierten Mischung mit der so geformten
vorgegebenen Gestalt bei einer Temperatur von 1700 bis
1850°C, um ein Sintern der Zirkoniumdioxid-Teilchen und
5 eine gleichzeitige Stabilisierung des Zirkoniumdioxids
zu bewirken.

Die Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf die
beiliegenden Zeichnungen, aus denen die obengenannten und
10 weitere Ziele, Merkmale und Vorteile der Erfindung klarer
werden, näher beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1 ein Diagramm, das die Biegefestigkeit bei Raum-
temperatur (R.T.) und bei 1400°C verschiedener
15 Proben eines unter Anwendung bevorzugter Ausführ-
ungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens her-
gestellten feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkör-
pers bei Änderung des Mengenanteils des Stabili-
sators MgO oder CaO, bezogen auf das Gesamtgewicht
20 der Mischung aus dem Zirkoniumdioxid und dem
Stabilisator, von 1 bis 6 Gew.-% zeigt;
und

Fig. 2(a) bis (d) Erläuterungen der Ergebnisse des Abschreck-
25 tests.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher er-
läutert.

30 Beispiel und Vergleichsbeispiel

Mischungen aus Baddeleyit-Pulver oder -Teilchen und Meer-
wasser-Magnesiumoxid-Pulver oder -Teilchen wurden herge-
stellt durch Mischen der Baddeleyit-Teilchen mit einer
35 Teilchengröße, die klein genug war, so daß sie das Tyler-
Standardsieb mit 325 Maschen (Sieböffnung 44 µm) passierten,
mit den Meerwasser-Magnesiumoxid-Teilchen mit einer Teil-
chengröße, die klein genug war, so daß sie das Tyler-Stan-

1 dardsieb mit 325 Maschen (Sieböffnung 44 μm) passierten,
wobei letztere in Mengen von jeweils 1, 2, 3, 4, 5 und 6
Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung aus dem
Baddeleyite und dem Meerwasser-Magnesiumoxid, zugemischt
5 wurden und diese Mischungen der Teilchen wurden weiter ge-
mahlen bis auf eine durchschnittliche Teilchengröße von
4 μm zur Herstellung von sechs Typen einer Pulvermischung
(Proben Nr. 1 bis 6). Nachdem jeder der sechs Typen von
gemahlenen Mischungen durch Zugabe von 7 Gew.-% (bezogen auf
10 das Gewicht der Mischung des Baddeleyit-Pulvers und des
Meerwasser-Magnesiumoxid-Pulvers) PVA (Polyvinylalkohol)
zu jeder der gemahlenen Mischungen granuliert worden war,
wurde jeder der sechs Typen von granulierten Mischungen
unter einem Druck von 1000 kgf/cm² zu einem quadratischen
15 Pfosten als Vorform geformt. Die sechs Typen von Vorformen
wurden an der Luft bei 1750°C 5 h lang gebrannt, wobei man
sechs Typen von feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpern
in Form eines quadratischen Pfostens erhielt.

20 Eine Vergleichsprobe (Probe Nr. 7) wurde wie folgt herge-
stellt:
Zuerst wurde eine Mischung aus den Baddeleyit-Teilchen und
den Magnesiumoxid-Teilchen hergestellt durch Zumischen der
Magnesiumoxid-Teilchen in einer Menge von 3 Gew.-%, bezogen
25 auf das Gewicht der Mischung aus den Baddeleyit-Teilchen
und den Stabilisator-Teilchen, und diese Mischung wurde
elektrisch geschmolzen und stabilisiert, wobei man einen
elektrisch geschmolzenen Zirkoniumdioxid-Block erhielt.
Der elektrisch geschmolzene Zirkoniumdioxid-Block wurde
30 dann pulverisiert und gemahlen zu einem elektrisch ge-
schmolzenen Zirkoniumdioxid-Pulver mit einer durchschnitt-
lichen Teilchengröße von 4 μm . Dieses elektrisch ge-
schmolzene Zirkoniumdioxid-Pulver wurde unter Verwendung
des PVA granuliert, das granuliert Zirkoniumdioxid wurde
35 zu einem quadratischen Pfosten geformt und dann unter den
gleichen Bedingungen wie die Proben 1 bis 6 gebrannt, wo-
bei man einen feuerfesten Zirkoniumdioxid-Vergleichs-Form-
körper erhielt.

- 1 Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der
sechs Typen von feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpern
(Beispiel 1: Proben Nr. 1 bis 6), die unter Anwendung
der bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen
5 Verfahrens erhalten wurden, und des feuerfesten Zirkonium-
dioxid-Vergleichs-Formkörpers (Vergleichsbeispiel) sind in
der folgenden Tabelle I und in der Fig. 1 angegeben.

Wie aus der Tabelle I und der Fig. 1 hervorgeht, ist die
10 Biegefestigkeit der feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper
der Proben 1 bis 6 mehr als doppelt so hoch wie diejenige
des feuerfesten Zirkoniumdioxid-Vergleichs-Formkörpers
(Vergleichsbeispiel) bei Raumtemperatur und bei 1400°C,
d.h. mit anderen Worten innerhalb des Temperaturbereiches
15 von Raumtemperatur bis zu etwa 1400°C.

Die Testergebnisse in bezug auf die Biegefestigkeit der
feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper der Proben 1
bis 6 zeigen auch, daß durch einen zu hohen oder einen zu
20 niedrigen Mengenanteil an MgO die Biegefestigkeit des
gebildeten feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpers ab-
nimmt.

25

30

35

1

Tabelle I

Eigenschaften des feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpers
in Abhängigkeit von dem MgO-Mengenanteil im Vergleich zu
dem Vergleichsbeispiel

5

Beispiel							Vergl.- Beisp.	
Probe Nr.	1	2	3	4	5	6	7	
MgO (Gew.-%)	1	2	3	4	5	6	3	
spez. Schüttgewicht	5.30	4.99	4.53	4.59	4.64	4.63	4.63	
scheinbares spez. Gewicht	5.52	5.58	5.59	5.58	5.48	5.49		
scheinbare Porosität (%)	3.8	10.4	19.0	17.7	15.3	15.7	16.9	
Biegefestig- keit (kgf/cm ²)	bei Raumtemp.	422	756	970	1605	1255	1150	210
	bei 1 400°C	181	259	268	260	121	112	52
dynamischer Elastizitätsmo- dul (10 ⁶ kg/cm ²)	0.90	1.18	1.09	1.21	1.30	1.32	0.39	
Druckfestigkeit (kgf/cm ²)	1650	2680	3460	3600	3110	2760	850	
Koeffizient der Wärmeschock- beständigkeit R	84	118	142	120	103	98	77	

25

Nach der vorstehenden Tabelle I ist der dynamische Elastizi-
tätsmodul der feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper der
Proben 1 bis 6 beträchtlich höher als derjenige des feuer-
festen Zirkoniumdioxid-Vergleichs-Formkörpers (Probe 7),

30 was nahelegt, daß die feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkör-
per der Proben 1 bis 6 eine höhere Festigkeit und eine
höhere Beständigkeit gegen Abplatzen (Reißen) aufweisen als
der feuerfeste Zirkoniumdioxid-Vergleichs-Formkörper.

35 Aus der Tabelle I geht auch hervor, daß die Proben 3 und
4 eine viel höhere Druckfestigkeit und Biegefestigkeit so-
wohl bei niedrigen Temperaturen als auch bei hohen Tempera-
turen aufweisen als der feuerfeste Zirkoniumdioxid-Ver-

1 gleichs-Formkörper und daß sie auch eine mittlere Bestän-
 digkeit gegen Abplatzen (Reißen) aufweisen, weil die schein-
 bare Porosität der Proben 3 und 4 in dem Bereich von 17,7
 bis 19,0 % liegt.

5

Wie aus der Tabelle I ferner hervorgeht, ist der thermische
 Schockbeständigkeitskoeffizient R der MgO als Stabilisator
 enthaltenden feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper maximal,
 wenn der Mengenanteil von MgO etwa 3 Gew.-% beträgt, und
 10 der Koeffizient R ist auch beträchtlich höher als derjenige
 des feuerfesten Zirkoniumdioxid-Vergleichs-Formkörpers
 (Probe 7), wenn der MgO-Mengenanteil in dem Bereich von
 2 bis 6 Gew.-% liegt, was anzeigt, daß die MgO als Stabili-
 sator enthaltenden feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper
 15 dem feuerfesten Zirkoniumdioxid-Vergleichs-Formkörper in
 bezug auf die Beständigkeit gegen Abplatzen (Reißen), ins-
 besondere in bezug auf die thermische Beständigkeit gegen
 Abplatzen (Reißen) überlegen sind, wobei der thermische
 Schockbeständigkeitskoeffizient R durch die folgende Glei-
 20 chung definiert ist:

$$R = \frac{S(1 - \gamma)}{E\alpha}$$

worin bedeuten:

- S die vom Biegen des feuerfesten Zirkoniumdioxid-
 25 Formkörpers abgeleitete Bruchfestigkeit,
- E der Young'sche Modul des feuerfesten Zirkoniumdi-
 oxid-Bruchkörpers,
- γ das Poisson-Verhältnis des feuerfesten Zirkonium-
 dioxid-Formkörpers und
- 30 α der lineare Ausdehnungskoeffizient des feuerfesten
 Zirkoniumdioxid-Formkörpers.

Die Verbesserung der Temperaturwechsel-Beständigkeit (spal-
 ling resistance) des erfindungsgemäß hergestellten feuerfe-
 35 sten Zirkoniumdioxid-Formkörpers konnte bestätigt werden
 durch einen Abschrecktest (Spalttest), bei dem jedes Test-
 stück zuerst 30 min lang bei 1300°C gehalten und dann
 durch Werfen des Teststückes in Wasser schnell abgeschreckt

1 wurde. Als Ergebnis des Tests, der mit den feuerfesten Zirkon-
niumdioxid-Formkörpern der Proben 2, 3 und 4 und dem feuer-
festen Zirkoniumdioxid-Vergleichs-Formkörper durchgeführt
wurde, wurde festgestellt, daß, wie aus den Fig. 2b, 2c,
5 2d bzw. 2a ersichtlich ist, keine Rißbildung in dem feuer-
festen Formkörper der Probe 3 auftrat, wie in Fig. 2c dar-
gestellt, während in den feuerfesten Formkörpern der Proben
2 und 4 einige Risse auftraten (Fig. 2b bzw. 2d). Im Gegen-
satz dazu traten in dem feuerfesten Formkörper des Ver-
10 gleichsbeispiels breite und schwerwiegende Risse auf (Fig.
2a).

In einem weiteren Test wurde jeder der plattenförmigen
feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper der Proben 1 bis 6
15 und des Vergleichsbeispiels (Probe 7) nach einer geeigneten
Oberflächenbehandlung derselben auf eine verschiebbare
Platte eines Schieber-Systems zum Steuern bzw. Kontrollie-
ren des Austrags von geschmolzenem Stahl aus der Gieß-
pfanne aufgebracht.

20

Als Ergebnis trat ein Abplatz- bzw. Ablösungsphänomen auf
der gleitenden Oberfläche des Schiebers des Vergleichsbei-
spiels auf (es entstanden feine Risse und die Oberfläche
löste sich teilweise ab), während kein derartiges Abplatz-
25 bzw. Ablösungsphänomen bei den Platten der Proben 1 bis 6
festgestellt wurde. Diese Ergebnisse zeigen die Überlegen-
heit der feuerfesten Formkörper der Proben 1 bis 6 gegen-
über dem Vergleichsbeispiel auch in bezug auf die Abplatz-
bzw. Ablösungsbeständigkeit. Es wurde ferner gefunden, daß
30 die Anzahl der normalen Betriebsoperationen jeder
Schieber-Platte aus den Proben 1 bis 6 mehr als doppelt so
hoch war wie diejenigen der konventionellen Schieberplat-
ten aus hochfeuerfestem Aluminiumoxid oder feuerfestem
Aluminiumoxid-Kohlenstoff-Material.

35

Bei den vorstehend beschriebenen Ausführungsformen der
Erfindung wurde Magnesiumoxid als Stabilisator verwendet,
nahezu die gleichen Effekte wurden jedoch erhalten, wenn

- 1 die feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper auf die gleiche Weise erfindungsgemäß hergestellt wurden unter Verwendung von Calciumoxid oder Yttriumoxid anstelle von Magnesiumoxid, wie in Fig. 1 dargestellt und in den folgenden
5 Tabellen II oder III angegeben.

So ist beispielsweise bei Verwendung von CaO als Stabilisator, wie aus der Fig. 1 ersichtlich, die Biegefestigkeit der gebildeten feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper bei
10 Raumtemperatur maximal, wenn der Mengenanteil des Stabilisators etwa 4 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung von Calciumoxid und Baddeleyit, beträgt wie im Falle der Probe 4.

15

Tabelle II

Eigenschaften des feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpers in Abhängigkeit von dem CaO-Mengenanteil

20

25

30

Probe Nr.	8	9	10	11	12	13
CaO (Gew.-%)	1	2	3	4	5	6
spez. Schüttgewicht	5.07	4.90	4.50	4.52	4.40	4.19
scheinbares spez. Gewicht	5.57	5.62	5.66	5.78	5.64	5.58
scheinbare Porosität (%)	9.0	12.8	20.5	21.8	22.0	24.0
Biegefestigkeit bei Raumtemp. (kgf/cm ²)	519	562	600	1225	812	765

35

1

Tabelle III

Eigenschaften des feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpers
in Abhängigkeit von dem Y_2O_3 -Mengenanteil

5

10

15

Probe Nr.	14	15	16	17	18	19
Y_2O_3 (Gew.-%)	1	2	3	4	5	6
spez. Schüttgewicht	5.28	5.02	4.79	4.91	5.11	5.20
scheinbares spez. Gewicht	5.60	5.73	5.82	5.88	5.79	5.88
scheinbare Porosität (%)	12.2	15.2	17.6	18.8	20.6	26.3
Biegefestigkeit bei Raumtemp. (kgf/cm ²)	431	595	639	615	573	515

Beispiel 2

20 Die Abhängigkeit der Eigenschaften der feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper von der durchschnittlichen Teilchengröße der Baddeleyit-Teilchen, die gebrannt werden, wurde untersucht (Tabelle IV). Die feuerfesten Formkörper der Proben Nr. 20 und 21 wurden in Form einer Scheibe (mit

25 einem Durchmesser von 40 mm und einer Höhe von 40 mm) auf die gleiche Weise wie die Probe Nr. 3 in Beispiel 1 hergestellt, wobei diesmal jedoch die durchschnittliche Teilchengröße des Baddeleyits in der Probe Nr. 20 0,3 μm betrug. Die folgende Tabelle IV zeigt, daß das Ausmaß der Kontraktion oder Schrumpfung der Vorform während des Brennens

30 um so höher ist, je kleiner die Teilchengröße der dem Brennen unterzogenen Baddeleyit-Teilchen ist, obgleich die Druckfestigkeit des gebildeten feuerfesten Formkörpers erhöht wird.

1

Tabelle IV

Eigenschaften des feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpers
in Abhängigkeit von der Teilchengröße

5

10

15

Probe Nr.	20	21
durchschnittliche Größe der Baddeleyit-Teilchen (μm)	0.3	4.0
spez. Schüttgewicht	5.20	4.45
scheinbare Porosität (%)	6.5	20.3
Druckfestigkeit bei Raumtemp. (kgf/cm^2)	3500	1100
Kontraktionsrate (%)	-14.8	-2.5

Beispiel 3

Die Abhängigkeit der Eigenschaften der feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper von der Brenntemperatur wurde ebenfalls untersucht (Tabelle V). Die feuerfesten Formkörper der Proben Nr. 22, 23 und 24, die jeweils 4 Gew.-% MgO-Teilchen, bezogen auf die Mischung der Baddeleyit-Teilchen und der MgO-Teilchen enthielten, wurden auf die gleiche Weise wie der feuerfeste Formkörper der Probe Nr. 4 im Beispiel 1 hergestellt, wobei diesmal jedoch die Brenntemperatur für die Proben Nr. 22, 23 und 24 jeweils 1600°C, 1730°C und 1850°C betrug. Die folgende Tabelle V zeigt, daß die scheinbare Porosität des gebildeten feuerfesten Körpers um so geringer ist, je höher die Brenntemperatur ist, obgleich die Biegefestigkeit desselben zunimmt.

1

Tabelle V

Eigenschaften des feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpers
in Abhängigkeit von der Brenntemperatur

5

10

Probe Nr.	22	23	24
Brenntemperatur (°C)	1600	1730	1850
spez. Schüttgewicht	4.19	4.59	5.5
scheinbares spez. Gewicht	5.63	5.58	5.60
scheinbare Porosität (%)	25.6	17.7	8.04
Biegefestigkeit bei Raumtemp. (kgf/cm ²)	765	1605	1530

15

Wenn die vorgeformte Mischung aus den feinen Teilchen aus dem Zirkoniumdioxid, die einem monoklinen System angehören, und den feinen Teilchen des Stabilisators wie vorstehend angegeben einer gleichzeitigen Sinterungs- und Stabilisierungsbehandlung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren unterworfen wird, erhält man einen feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper mit neuartigen Eigenschaften, die in den konventionellen feuerfesten Zirkoniumdioxid-Materialien nicht zu finden sind. Dank der ausgezeichneten mechanischen und physikalischen Eigenschaften, wie z.B. der hohen Biegefestigkeit, der hohen Temperaturwechselbeständigkeit und der hohen Korrosionsbeständigkeit und dgl. kann der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte feuerfeste Zirkoniumdioxid-Formkörper nicht nur als feuerfeste Platte, wie z.B. als Schieberplatte und als stationäre Platte eines Schiebersystems, sondern auch in großem Umfange für andere feuerfeste Formkörper, die unter strengen Bedingungen eingesetzt werden sollen, verwendet werden.

35

Fig. 1

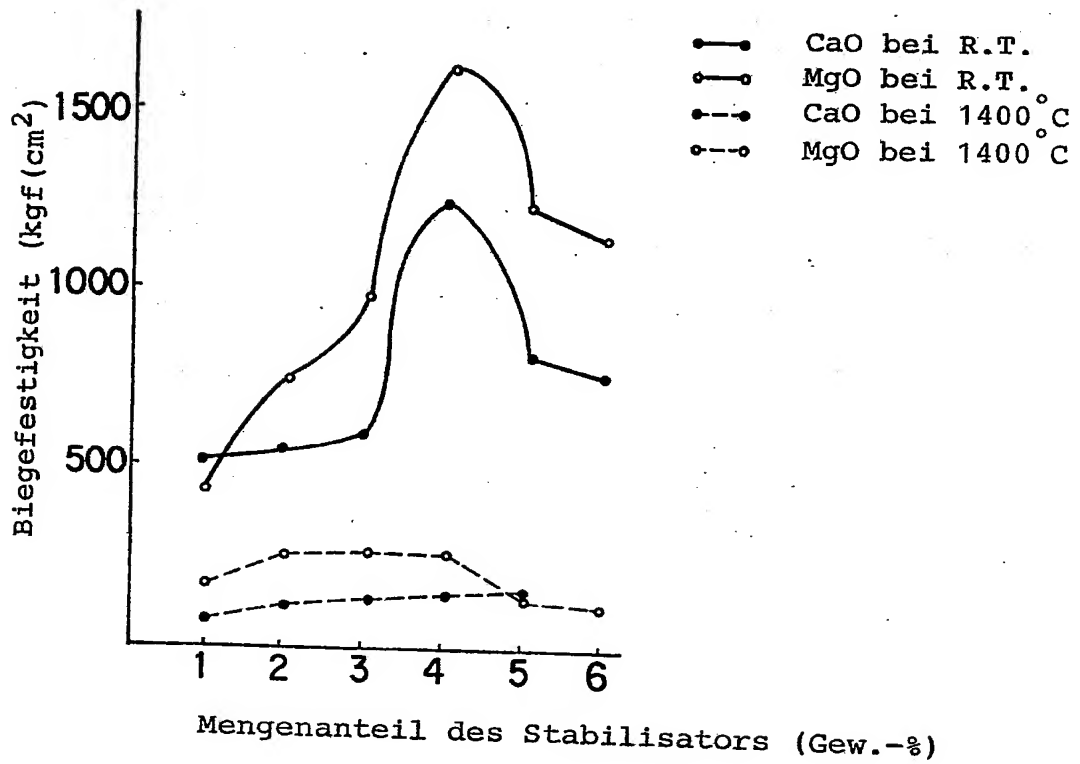


Fig. 2

